Studien in der Acenaphtenreihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Alfred Jenny

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Studien in der Acenaphtenreihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Alfred Jenny

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 15. Dezember 1925.

Prof. Dr. *A. Hagenbach*.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

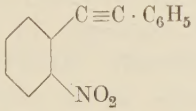
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0039

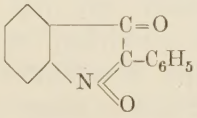
Theoretischer Teil.

Die vorliegende Arbeit bezweckt eine Erweiterung unserer Kenntnis der *Acenaphtenreihe* in bezug auf die *Peri-Derivate.* Zur Darstellung von Peri-Verbindungen eignet sich das Acenaphten in mancher Hinsicht besser als das Naphtalin, weil in ersterem von den vier reaktionsfähigen α-Stellungen nur noch zwei frei sind, die in Peri-Stellung zu einander stehen und bei der Substitution fast durchweg zuerst besetzt werden, während das Naphtalin bei der Einführung zweier Substituenten oft Gemische von 1—5 und 1—8 Biderivaten gibt.

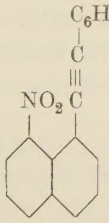
Die in die α-Stellungen des Acenaphtens einzuführenden Gruppen wurden so gewählt, dass unter Umständen durch Ringschluss ein isatogenartiger Körper entstehen konnte, der im Gegensatz zu den bereits bekannten Fünfring-Isatogenen einen Sechsring enthalten sollte, sofern Sechsring-Isatogene überhaupt existenzfähig sind.

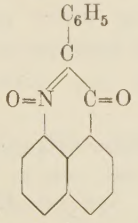


o-Nitrotolan



Phenylisatogen

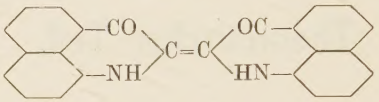




Hypothet. Sechsring-Isatogen

Es sei vorgreifend bemerkt, dass eine Neigung zur Bildung von Sechsring-Isatogen nicht festgestellt werden konnte. Dies ist nicht erstaunlich, da auch in andern Fällen die Peri-Sechsring-Analoga bekannter Fünfringe keine oder nur geringe Bil-

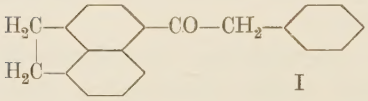
dungstendenz zeigen. So entsteht der peri-Naphtindigo[1]) aus 1-Naphtyl-glycin-8-carbonsäure nur in schlechter Ausbeute und



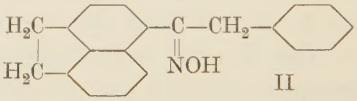
scheint ziemlich labil zu sein.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche diente das Benzyl-acenaphtyl-keton (I), welches durch Einwirkung von Phenyl-essigsäurechlorid auf Acenaphten in Gegenwart von Aluminium-chlorid erhalten wird. *Päpcke*[2]) erhielt das Keton in einer Ausbeute von 30%, ich konnte durch Ausprobieren günstiger Bedingungen und Anwendung der Vakuumdestillation zur Reinigung des Produkts die Ausbeute auf 65 % d. Th. steigern.

Das Keton wurde durch ein Oxim (II), ein Phenylhydrazon



I

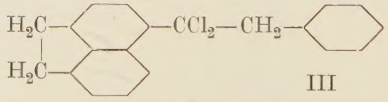


II

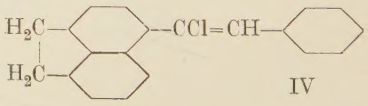
und ein Pikrat näher charakterisiert.

Mit dem Benzyl-acenaphtyl-keton wurde nun eine Folge von Reaktionen ausgeführt, die bei den Derivaten der Benzol-reihe zum Acetylenderivat d. h. zum Tolan zu führen pflegt.

Lässt man auf das Benzyl-acenaphtyl-keton Phosphor-pentachlorid einwirken, so wird die Ketogruppe in die Keto-chlorid-gruppe übergeführt, und es entsteht das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichlor-äthan (III). Dasselbe wurde nur in öliger Form erhalten, da es wegen seiner Neigung zur Chlorwasser-stoff-Abspaltung nicht gereinigt werden konnte. Bei monate-langem Stehen scheidet es infolge dieser Chlorwasserstoff-Abspal-tung Kristalle des 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochlor-äthylens



III



IV

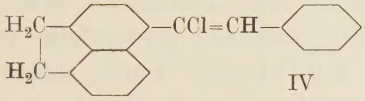
(IV) ab. Rascher verläuft diese Reaktion beim Erwärmen, und zur präparativen Darstellung des Monochlor-Derivates wird das Dichlorid zweckmässig mit Alkali behandelt, wobei die Um-

[1]) *S. Dutt*, Soc. **123**, 224 (1923).

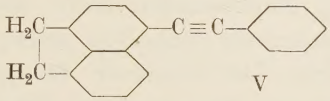
[2]) *V. Päpcke*, B. **21**, 1343 (1888).

setzung in siedendem Methylalkohol schon nach zwanzig Minuten beendet ist.

Es wurde nun versucht, aus dem schön kristallisierten Monochlorid (IV) ein zweites Molekül Chlorwasserstoff abzuspalten,

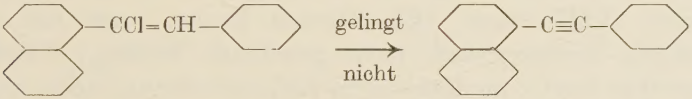


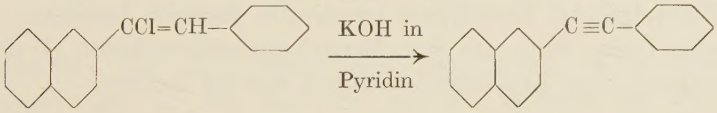
IV



V

um zu dem Phenyl-acenaphtyl-acetylen (V) zu gelangen. Während diese Reaktion in der Benzolreihe, d. h. beim Übergang von Monochlorstilben in Tolan leicht gelingt, blieb sie beim Acenaphtenderivat trotz Anwendung stärkster Mittel (Kalischmelze, Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Pyridin) aus. Ähnliche Erfahrungen haben *Ruggli* und *Reinert*[1]) in der Naphtalinreihe gemacht, sofern es sich um das α-Substitutionsprodukt des Naphtalins handelte, während in der β-Naphtalinreihe das Phenyl-β-naphtyl-acetylen erhalten werden konnte.





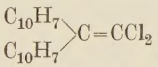
Allerdings ist ein *aa'*-Dinaphtyl-acetylen in der Literatur beschrieben[2]).

---

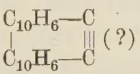
[1]) Vgl. Dissert. *M. Reinert*, Basel 1925, S. 21 u. 30.

[2]) *Grabowski*, B. **11**, 298 (1878).

Das Dinaphtyl-acetylen wurde dort aus unsymmetrischem Dinaphtyl-dichloräthylen



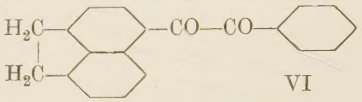
durch Destillation über Natronkalk in schlechter Ausbeute erhalten, und scheint, abgesehen von Analysen, nicht näher untersucht zu sein. Bei der Destillation soll es sich teilweise unter Bildung eines Dinaphtanthrylens



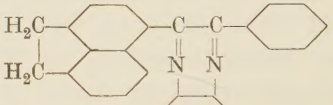
zersetzen.

In meinem Falle schien mir Destillation über Natronkalk zwecklos, da nach der oben mitgeteilten Erfahrung unbedingt Zersetzung bei so hohen Temperaturen zu erwarten war; überdies dürfte Kali in Pyridin das relativ wirksamste Mittel sein. (Vgl. Dissert. *M. Reinert*, S. 22).

Oxydiert man das Benzyl-acenaphtyl-keton (I) mit Kaliumpermanganat in Pyridin, so erhält man ein Analogon des Benzils, das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (VI). Auch hier zeigt sich die grössere Empfindlichkeit der Acenaphtenderivate gegenüber den Naphtalinderivaten, indem man eine bestimmte mässige Temperatur einhalten muss, da die Substanz andernfalls verharzt. Die Struktur des gelben 1-2-Diketons wurde dadurch erwiesen, dass es durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin in ein



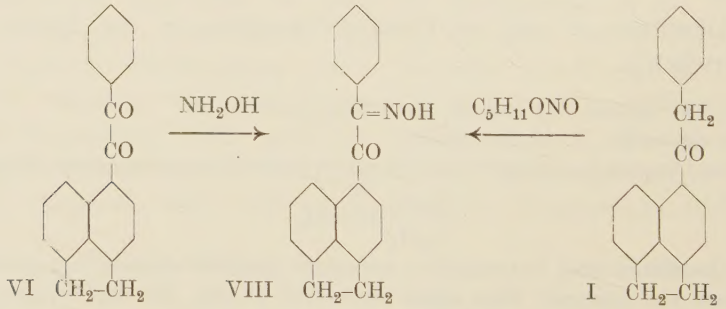
VI



VII

Chinoxalinderivat, das Phenyl-acenaphtyl-chinoxalin (VII) übergeführt werden konnte.

Das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal (VI) geht beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Alkali in ein Monoxim (VIII) über. (Ein Dioxim konnte auch mit überschüssigem Hydroxylamin nicht gewonnen werden.) Dass die Oximgruppe hierbei an demjenigen Kohlenstoffatom steht, welches der Phenylgruppe benachbart ist, wurde dadurch bewiesen, dass dasselbe Oxim auch aus dem Benzyl-acenaphtyl-keton (I) durch Einwirkung von Amylnitrit erhalten werden konnte.

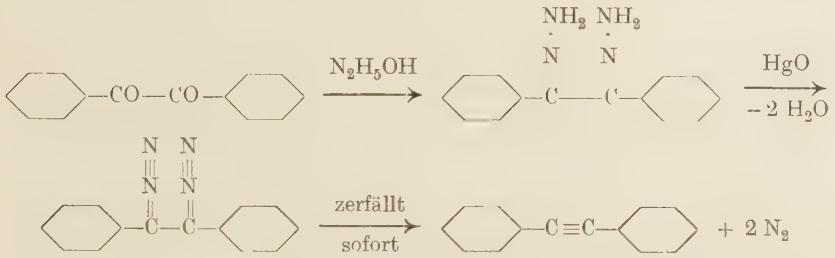


VI CH_2–CH_2 VIII CH_2–CH_2 I CH_2–CH_2

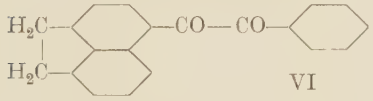
Die letztere Reaktion war auch im Hinblick auf die präparative Darstellung des Diketons (VI) untersucht worden, doch erwies sich zu dessen Darstellung die direkte Oxydation als zweckmässiger.

Das Diketon (VI) könnte möglicherweise zur Darstellung des Acetylenderivates in Betracht kommen, wenn es gelänge,

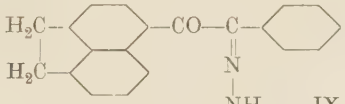
ein Dihydrazon davon herzustellen und dieses mit Quecksilberoxyd unter Stickstoffabspaltung zu oxydieren, wie dies in der Benzolreihe nach *Curtius* und *Thun*[1]) möglich ist:



Ich konnte von meinem Diketon (Phenyl-acenaphtyl-glyoxal, VI) durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat zwar leicht ein Monohydrazon (IX) darstellen, doch konnte dieses auch durch Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Einschmelzrohr nicht in ein Dihydrazon übergeführt werden. (Ebenso wenig existiert ein Dioxim, vgl. oben.) Dass bei der Bildung des Mono-



VI



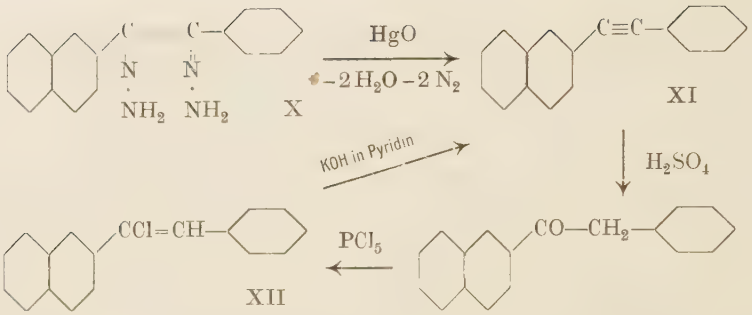
IX

hydrazons das dem Benzolkern benachbarte Kohlenstoffatom reagiert hat, ist aus Analogie mit der Bildung des Monoxims zu schliessen.

Im Anschluss an die oben erwähnte Tolansynthese von *Curtius* und *Thun* erschien es uns von Interesse zu untersuchen, ob sich diese ziemlich wenig bekannte Synthese von Acetylenderivaten auch auf andere Körperklassen, z. B. auf die Naphtalinreihe übertragen liesse. Sie ist nämlich die einzige in der Kälte verlaufende Reaktion, bei der eine dreifache Bindung entsteht. Es wurde daher das Phenyl-β-naphtyl-glyoxal[2]) mit Hydrazinhydrat behandelt, und sowohl ein Monohydrazon wie ein Dihydrazon (X) erhalten, letzteres gab beim Schütteln mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol unter Entwicklung von Stickstoff das Phenyl-β-naphtyl-acetylen (XI), welches durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem Präparat identifiziert

[1]) *Curtius* und *Thun*, J. pr. **44**, 171 (1891).

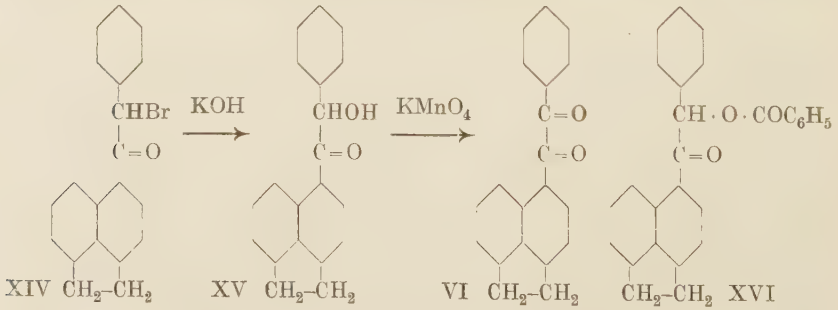
[2]) *M. Reinert*, Dissert. Basel 1925, S. 19.



wurde, das von *Ruggli* und *Reinert*[1]) durch Chlorwasserstoffabspaltung aus 1-Phenyl-2-β-naphtyl-2-monochlor-äthylen (XII) dargestellt war.

In der α-Reihe habe ich ebenfalls ein Mono- und ein Dihydrazon des Phenyl-α-naphtyl-glyoxals[2]) dargestellt, doch war dieses durch gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte nicht angreifbar, während bei längerm Erhitzen allmählich Harzbildung eintrat.

Kehren wir nun wieder in die *Acenaphtenreihe* zurück, so wurde dort als nächste Reaktion eine Bromierung des Benzylacenaphtyl-ketons (I) vorgenommen. Das Brom tritt in die mittlere Methylengruppe, und es entsteht das 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon (2) (XIV). Durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali wird das Brom durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon (2) (XV), das weiterhin durch ein Benzoylderivat (XVI) charakterisiert



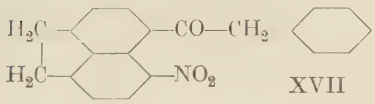
wurde. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat kann das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon in das Phenyl-acenaphtylglyoxal (VI) überführt werden.

[1]) *M. Reinert*, Dissert. Basel 1925, S. 21.

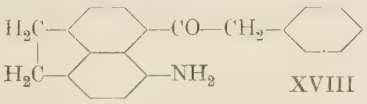
[2]) Ebendort S. 26.

Mit Bezug auf das am Anfang der Arbeit erwähnte Problem war es nun weiterhin erwünscht, eine Nitrogruppe in Peri-Stellung zur Seitenkette des Benzyl-acenaphtyl-ketons einzuführen.

Bei der *Nitrierung* zeigte sich wieder die Empfindlichkeit des Acenaphtens. Während die üblichen Nitrierungsmethoden mit Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure oder Salpetersäure-Eisessig in der Wärme die Substanz verharzten, in der Kälte dieselbe nicht angriffen, konnte schliesslich in Eisessig bei Gegenwart von überschüssigem Essigsäureanhydrid das Nitroketon erhalten werden. Da die α-Stellungen im Acenaphten noch mehr begünstigt sind als im Naphtalin[1]), so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Nitrogruppe die noch freie α-Stellung des Acenaphtens besetzt hat, entsprechend der Formel XVII. Versuche, durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu definierten Abbauprodukten zu kommen, führten ausschliesslich zur Bildung von braunen Harzen[2]). Zahlreiche Reduktionsversuche mit den verschiedensten Reduktionsmitteln gaben nur einmal, nämlich bei Anwendung von Hydrosulfit, einen definierten Körper, in dem wahrscheinlich das Amin (XVIII) vor-



XVII



XVIII

liegt, doch konnte derselbe bei Wiederholung des Versuchs nicht mehr erhalten und daher nicht näher untersucht werden.

Der Nitrokörper (XVII) und seine Derivate sind im Gegensatz zu den bisher beschriebenen, nicht nitrierten Körpern sehr alkaliempfindlich, so dass bei allen weitern Reaktionen alkalische Reaktion streng ausgeschlossen werden musste.

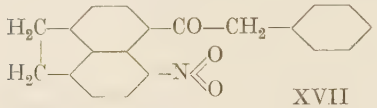
Es wurde versucht, durch Wasserabspaltung zwischen der Nitrogruppe und der Methylengruppe zu einem Sechsring-

---

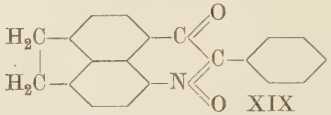
[1]) Bei der Einführung von Substituenten in den Naphtalinkern entstehen oft Gemische von α- und β-Derivaten, während die Substitution im Acenaphten mit sehr wenigen Ausnahmen (Sulfierung, vgl. *K. Dziewonski*, B. **57**, 1531 (1924)) ausschliesslich die α-Stellungen besetzt.

[2]) Die Möglichkeit, dass die Nitrogruppe im Benzolkern steht, konnte daher bis jetzt nicht ausgeschaltet werden; eine Ergänzung der Versuche nach dieser Seite erscheint wünschenswert.

Isatogen der Formel XIX zu gelangen. Doch wurde bei Anwendung von Schwefelsäure und andern sauren oder neutralen



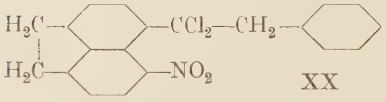
XVII



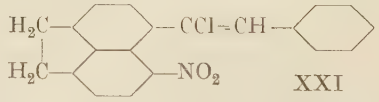
XIX

Wasserabspaltungsmitteln nur Harze erhalten, bei mildern Bedingungen blieb die Substanz unangegriffen. Ebenso verliefen Versuche in Pyridinlösung mit oder ohne Sonnenlicht. Die bekannten Fünfring-Isatogene werden zwar meist aus den entsprechenden Nitro*tolanen* dargestellt, doch nimmt *P. Pfeiffer*[1]), wenigstens bei der Umlagerung mit Hilfe von Schwefelsäure zunächst eine Hydratisierung der Acetylenbindung zu den entsprechenden Desoxybenzoinen mit der Gruppe -CO-CH_2- an, worauf die CH_2-Gruppe mit der Nitrogruppe Wasser abspaltet. Da meine Substanz (XVII) als Desoxybenzoinderivat aufzufassen ist, läge der Fall also analog, vorausgesetzt, dass die Nitrogruppe wirklich in Peri-Stellung ist, was nicht exakt bewiesen ist.

Aus dem peri-Benzyl-nitroacenaphtyl-keton (XVII) wurde weiterhin mit Phosphorpentachlorid das schön kristallisierende Ketochlorid (1-Phenyl-2(nitroacenaphtyl)-2-dichlor-äthan) der Formel XX dargestellt, das beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das 1-Phenyl-2(nitroacenaphtyl)-2-monochlor-äthylen (XXI) übergeht.



XX

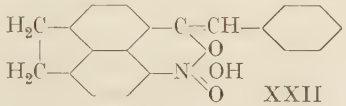


XXI

Da eine Behandlung des letztern mit Alkali wegen der Empfindlichkeit der Nitrogruppe ausgeschlossen war, konnten keine weitern Versuche zur Abspaltung des zweiten Moleküls Chlorwasserstoff vorgenommen werden. Da aber erfahrungsgemäss solche Monochlorstilbene in Gegenwart von Pyridin mit einer ortho-Nitrogruppe unter Isatogenbildung reagieren können, wurde ein gleiches mit meiner Peri-Nitroverbindung versucht. Es trat aber sowohl im Sonnenlicht, wie auch im Licht der Quecksilberlampe nur allmähliche Verharzung auf.

[1]) *P. Pfeiffer*, Ann. **411**, 96 (1916).

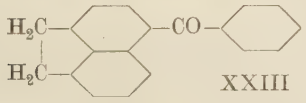
Endlich wurde noch versucht, ein Oxim des Benzyl-nitro-acenaphtyl-ketons darzustellen. Beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Bariumkarbonat wurde ein neuer, ebenfalls gelber Körper erhalten, der nach seiner Analyse aber kein Oxim sein kann, sondern mit dem Nitroketon isomer ist. Seine Verschiedenheit von diesem geht aus Schmelzpunkt und Mischprobe klar hervor. Welcher Art diese Isomerie sein dürfte, konnte bis jetzt nicht entschieden werden, ein Körper etwa der Formel XXII erscheint mir sehr unwahrscheinlich.



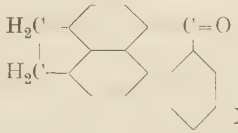
XXII

Im weitern Verlaufe der Arbeit wurden noch einige Acenaphtenderivate dargestellt, die zu der vorher genannten Frage in keiner direkten Beziehung stehen und im Folgenden noch beschrieben werden sollen.

Es wurde das schon von *Perrier*[1]) und von *Graebe*[2]) erhaltene Benzoylacenaphten (XXIII) nach etwas verbesserter Methode dargestellt, und versucht, es analog dem Benzoylnaphtalin durch Verbacken mit Aluminiumchlorid nach *R. Scholl*[3]) in eine Benzanthronderivat (XXIV) zu verwandeln. Bei diesem



XXIII



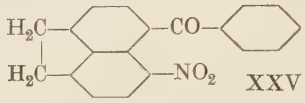
XXIV

Versuch bildeten sich sowohl unter den von *Scholl* angegebenen, als auch unter mildern Bedingungen ausschliesslich schwarze, amorphe Körper. Hier zeigte sich in erhöhtem Masse die Empfindlichkeit der Acenaphtenderivate gegen Aluminiumchlorid, die in geringerm Masse schon bei den Reaktionen nach *Friedel-Crafts* beobachtet wurde.

Dann wurde ein Nitroderivat des Benzoylacenaphtens, dem wahrscheinlich die Formel XXV zukommt, dargestellt, und dasselbe mit dem Nitroderivat (XVII) des Benzyl-acenaphtyl-

[1]) *M. G. Perrier*, Bul. Soc. Chim. de Paris **31**, 859 (1904).
[2]) *C. Graebe*, Ann. **327**, 96 (1903).
[3]) *R. Scholl*, Ann. **394**, 116 u. 142 (1912).

ketons verglichen. Es gab wie dieses beim Behandeln mit Hydroxylamin kein Oxim; während aber das Benzyl-nitroacenaphtyl-



XXV

keton bei dieser Reaktion in ein Isomeres übergeführt wird, wird das Benzoyl-nitro-acenaphten dabei überhaupt nicht verändert.

Nachtrag.

Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von *K. Dziewonski*[1]) über das Benzoyl-acenaphten.

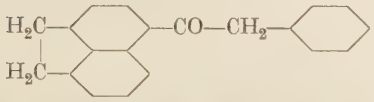
Dziewonski untersuchte unter anderm das auch von mir zum Schluss dargestellte Nitro-benzoyl-acenaphten (XXV). Ein genauer Beweis für die Stellung der Nitrogruppe gelang ihm nicht; dagegen stellte er durch Oxydation desselben ein ?Nitro-α-benzoyl-naphtalsäureanhydrid dar, das beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Benzoesäure und ein Harz ergab. Die Nitrogruppe steht also sicher, wie zu erwarten war, im Acenaphten- und nicht im Benzol-kern. Dziewonski hält die Peri-Stellung der Nitrogruppe zur Benzoylgruppe als einzige in Betracht fallende Möglichkeit.

Es ist deshalb als fast sicher anzunehmen, dass auch beim Benzyl-nitroacenaphtyl-keton (XVII), bei dessen Oxydation ich keine kristallinen Produkte erhalten konnte, die Nitrogruppe die Peri-Stellung zur Phenacetylgruppe inne hat.

[1]) *K. Dziewonski* und *M. Rychlik*, B. **58**, 2239 (Nov. 1925).

Experimenteller Teil.

Benzyl-acenaphtyl-keton[1]).
(Phenacetyl-acenaphten.)



In einem geräumigen Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührvorrichtung werden 200 gr Acenaphten und 200 gr Phenylessigsäurechlorid in 1,5 Liter Schwefelkohlenstoff gelöst, und unter kräftigem Rühren 250 gr techn. Aluminiumchlorid im Verlaufe einer halben Stunde zugegeben. Die Lösung erwärmt sich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung zum Sieden und färbt sich hierbei erst grün, dann rasch schwarz. Nach Zugabe des gesamten Aluminiumchlorids wird noch etwa anderthalb Stunden auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt. Längeres Erwärmen oder kalt Stehenlassen ist keineswegs zu empfehlen, da das Aluminiumchlorid auf Acenaphtenderivate einen zerstörenden Einfluss ausübt. Man entfernt deshalb das Reaktionsgemisch nach dieser Zeit vom Wasserbad, obwohl die Chlorwasserstoffentwicklung noch nicht vollständig aufgehört hat, und zersetzt die Masse nach dem Erkalten sofort durch vorsichtiges Ausgiessen auf Eis und Salzsäure. Der grösste Teil des Ketons bleibt in Lösung, ein kleinerer Teil dagegen fällt als schwarze, schmierige Masse aus und wird durch weitern Schwefelkohlenstoffzusatz in Lösung gebracht. Die Schwefelkohlenstofflösung wird während mehreren Tagen über Kalziumchlorid und etwas Kaliumkarbonat stehen gelassen. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, und man erhält das Keton als eine schwarze, pechartige Masse. Etwa die Hälfte derselben wird in einen 500 cm³ „Wurstkolben“ (Anschütz-Kolben) verbracht, der

[2]) *V. Päpcke*, B. **21**, 1343 (1888).

mit einer weiten Siedekapillare mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen wird. (Während der Destillation tritt sehr leicht Überschäumen ein; man vermeidet dies einmal durch fortwährendes Regulieren der Luftzufuhr durch die Kapillare und weiter dadurch, dass man den Kolben anfangs nur zur Hälfte, und erst später, wenn die Destillation im Gang ist, bis an den Hals in das Ölbad eintaucht.) Unter 11—12 mm Druck gehen bei 180—210° unverbrauchtes Acenaphten und Phenylessigsäure über, welche entfernt werden (10—15% der angewandten Mengen). Das Keton destilliert bei 280—310° Innentemperatur über, wozu Ölbadtemperaturen von 320—360° erforderlich sind. Infolge dieser hohen Temperaturen bereitet die Vakuumdestillation einige Schwierigkeiten, besonders da leicht Unregelmässigkeiten wie Überschäumen, Verstopfen der Apparatur durch Acenaphten etc. eintreten.

Das so erhaltene, gelb gefärbte Rohprodukt wird durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in leicht gelb gefärbten Kristallen vom Smp. 114° erhalten, es kann so für die meisten Umsetzungen verwendet werden. Zur Analyse sowie zur Nitrierung (s. S. 25) wird noch zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält das Keton dann in Form schneeweisser Kristalle.

Ausbeute: 220—240 gr dest. Rohprodukt, entsprechend 65—68% der Theorie.

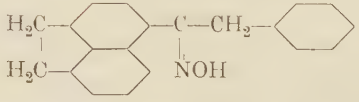
0,2638 gr Subst. gaben 0,8540 gr CO_2 und 0,2036 gr H_2O

$C_{20}H_{16}O$ Ber. C 88,20 H 5,92%

Gef. „ 88,29 „ 5,80%

Das Benzyl-acenaphtyl-keton bildet weisse Kristalle vom Smp. 114°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig.

Oxim des Benzyl-acenaphtyl-ketons.



2,7 gr Benzyl-acenaphtyl-keton und 0,35 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst, 2 gr Kaliumhydroxyd in Methylalkohol zugegeben, und die Lösung während 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurde

die Lösung mit ca. 150 cm³ salzsäurehaltigem Wasser versetzt, und das ausgeschiedene Oxim aus Alkohol umkristallisiert.

0,2000 gr Subst. gaben 8,50 cm³ N_2 · (12°, 734 mm)
$C_{20}H_{17}ON$ Ber. N 4,88 Gef. N 4,91%

Das Oxim bildet farblose Kristallnadeln vom Smp. 138°. Es ist schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in verdünnter Kalilauge.

Phenylhydrazon des Benzyl-acenaphtyl-ketons.

2,7 gr Benzyl-acenaphtyl-keton und 1,1 gr Phenyl-hydrazin wurden während zwanzig Minuten auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das schmierige, gelbe Reaktionsprodukt mit Äther gewaschen, wobei die Schmieren in Lösung gingen. Das nun feste, amorphe Produkt wurde mehrere Tage unter Aceton kalt stehen gelassen, wobei der amorphe Körper allmählich vollständig in farblose Kristalle vom Smp. 138—139° überging.

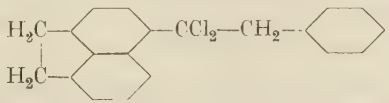
Durch Lösen in heissem Alkohol oder Aceton wird das Phenylhydrazon teilweise in seine Komponenten gespalten; in heissem Eisessig verharzt es vollständig. An der Luft und selbst im Vakuumexsikkator färbt es sich bald gelb und wird schmierig. Es wurde daher nicht analysiert.

Pikrat des Benzyl-acenaphtyl-ketons.

2 gr Benzyl-acenaphtyl-keton wurden in einigen cm³ Benzol gelöst, 1,7 gr Pikrinsäure zugegeben, und die Lösung kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Kristalle von uneinheitlichem Aussehen ab, welche zwischen 113° und 116° schmolzen, mit Benzyl-acenaphtyl-keton gemischt eine Schmelzpunktsdepression von ca. 15° gaben.

Durch Lösen in heissem Alkohol oder Waschen mit kalter Sodalösung wird das Pikrat in seine Komponenten gespalten; es konnte nicht rein dargestellt werden.

1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichloräthan.



10 gr Benzyl-acenaphtyl-keton werden in 100 cm³ Chloroform gelöst, mit 10 gr Phosphorpentachlorid versetzt, und wäh-

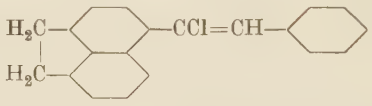
rend zwanzig Minuten zu gelindem Sieden erhitzt. Man benützt dazu am besten einen Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler, dem ein Chlorkalziumrohr aufgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung im Scheidetrichter durch Schütteln mit eiskalter Sodalösung vom Phosphoroxychlorid befreit und mit Wasser gewaschen. Nach der Trennung wird die Chloroformlösung über Kalziumchlorid getrocknet und dann im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel kristallin erhalten lässt, auch nicht beim Einstellen in eine Kältemischung.

Beim Erhitzen auf 140° geht das Öl rasch und unter sichtbarer Chlorwasserstoffentwicklung in das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochlor-äthylen über.

Auch nach monatelangem Stehen scheiden sich aus dem Öl Kristalle von 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen (nächstes Präparat) aus.

Aus diesen Gründen war eine Reinigung des Dichlorids nicht möglich, es wurde deshalb auf eine Analyse verzichtet.

1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen.



A. Das aus 10 gr Keton erhaltene, ölige 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichloräthan wird in Methylalkohol gelöst, ca. 5 gr Kaliumhydroxyd zugesetzt, und die Lösung während zwanzig Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf versetzt man dieselbe mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheiden sich farblose, filzige Kristallnadeln aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Ausbeute: ca. 8 gr.

B. Man erhitzt das aus 10 gr Keton erhaltene, ölige Dichlorid während dreiviertel Stunden im Vakuum auf 140°. Die braunschwarze Schmelze wird mit siedendem Alkohol aufgenommen; wenn alles in Lösung gegangen ist, wird Tierkohle zugesetzt und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man das Monochlorid in Form leicht ver-

schmierter, farbloser Kristalle, die nach nochmaligem Umkristallisieren den Smp. 77° zeigen.

Ausbeute: 4—5 gr.

Das Analysenpräparat wurde nach der ersten Methode dargestellt.

18,760 mgr Subst. gaben 56,910 mgr CO_2 und 9,005 mgr H_2O
0,2424 gr Subst. gaben 0,1210 gr AgCl

$C_{20}H_{15}Cl$.	Ber. C 82,60%	H 5,20	Cl. 12,20%
	Gef. „ 82,80%	„ 5,37	„ 12,33%

Das 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen bildet farblose, filzige Kristallnadeln vom Smp. 77,5°. Es ist mässig löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol.

Es entfärbt kalte Permanganatlösung nur langsam.

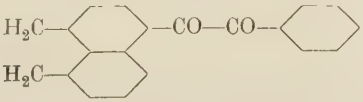
Versuche zur Darstellung des Phenyl-acenaphtyl-acetylens.

A. 1 gr 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen und 2,5 gr Kaliumhydroxyd wurden in 15 cm³ Pyridin gelöst und während fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Ausspritzen der Lösung mit heissem Wasser erhielt man eine schmierige Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle 0,8 gr Monochlorid ergab.

B. 2 gr 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochloräthylen wurden in einer Mischung von 5 gr Kaliumhydroxyd und 5 gr Natriumhydroxyd im Vakuum eine Viertelstunde auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze vorsichtig mit Wasser ausgelaugt, und das zurückbleibende, schmierige, teilweise verkohlte Reaktionsprodukt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden ca. 1,2 gr Monochlorid erhalten.

Phenyl-acenaphtyl-glyoxal.

1-Phenyl-2-acenaphtyl-äthandion.



10 gr Benzyl-acenaphtyl-keton werden in 100 cm³ Pyridin bei 50° gelöst, und unter stetem Rühren allmählich mit einer

Lösung von 12 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ warmem Wasser versetzt. Die Temperatur der Lösung wird durch Kühlen des Kolbens mit Wasser stets zwischen 50° und 55° gehalten. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wird vom Braunstein abfiltriert, und die Lösung bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich schön gelbe Kristallnädelchen ab, die bei 148° schmelzen. Der Braunstein wird im Soxhlet mit Benzol extrahiert; nach dem Abdestillieren des letzteren erhält man noch etwas Diketon. Durch einmaliges Umkristallisieren erhält man das Diketon bereits analysenrein.

Ausbeute: 4 gr.

Wird bei der Darstellung die Temperatur von 55° überschritten, so erhält man nur stark verharztes Diketon oder überhaupt nur Harze.

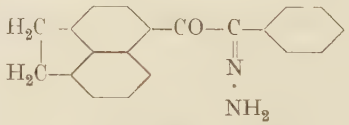
19,95 mgr Subst. gaben 61,195 mgr CO_2 und 8,99 mgr H_2O

$C_{20}H_{14}O_2$ Ber. C 83,89 H 4,93%
Gef. „ 83,68 „ 4,96%

Das Phenyl-acenaphtyl-glyoxal bildet intensiv gelbe, nadelförmige Kristalle vom Smp. 148,5°. Es ist in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich.

Es wurde auch versucht, das Benzyl-acenaphtyl-keton mit Chromsäureanhydrid oder Natriumchromat in Eisessig zum Glyoxal zu oxydieren, wobei jedoch nur Harze erhalten wurden.

Monohydrazon des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals.



Eine alkoholische Lösung von 2 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon als feines, weisses Kristallpulver ab. Zur Ananlyse wurde dasselbe aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in Form feiner Nädelchen erhalten wurde.

20,185 mgr Subst. gaben 58,975 mgr CO_2 und 9,635 mgr H_2O
0,1038 gr Subst. gaben 8,45 cm³ N_2 · (742 mm, 12°)

$C_{20}H_{16}ON_2$ Ber. C 79,97 H 5,37 N 9,33%
Gef. „ 79,71 „ 5,34 „ 9,39%

Das Monohydrazon schmilzt bei 199—200° unter Stickstoffentwicklung. Es ist mässig löslich in heissem Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol.

Versuche zur Darstellung des Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-dihydrazons.

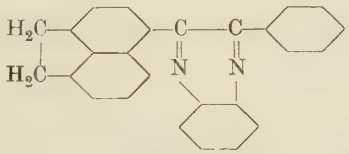
4 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal wurden mit 3 gr Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr während 8 Stunden auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wurde das braungefärbte, schmierige Reaktionsprodukt mit Äther gewaschen, bis der grösste Teil der Schmieren entfernt war. Die nun feste und farblose Masse wurde in wenig warmem Chloroform gelöst, und ein gleiches Volumen Petroläther zugesetzt. Nach einigem Stehen schieden sich farblose Kristalle ab, die sich als etwa 1,5 gr. Monohydrazon ergaben. Aus dem Äther konnte keine kristalline Substanz gewonnen werden.

Eine Analyse von so erhaltenem Hydrazon ergab:

3,795 mgr Subst. gaben 0,307 cm³ N_2 · (741 mm, 12°)
Ber. N: Dihydrazon 17,83% Monohydrazon 9,33%
Gef. 9,10%

Einige Versuche, die Darstellung des Dihydrazons bei Gegenwart von etwas Alkohol resp. Pyridin als Lösungsmittel oder von Piperidin als Kondensationsmittel durchzuführen, zeitigten dasselbe Resultat.

Chinoxalin des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals.



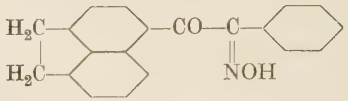
Eine alkoholische Lösung von 0,75 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,5 gr o-Phenylendiamin wurde während vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich leicht gelblich gefärbte Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden.

0,1345 gr Subst. gaben 9,15 cm³ N_2 (744 mm, 12°)
21,865 mgr Subst. gaben 69,590 mgr CO_2 und 9,695 mgr H_2O

$C_{26}H_{18}N_2$ Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,82%
Gef. „ 86,83 „ 5,08 „ 7,86%

Das reine Chinoxalin bildet farblose Nadeln vom Smp. 162°, die sich allmählich gelblich färben. Es ist in Alkohol und Benzol schwer löslich.

Monoxim des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals.



2,7 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal und 0,8 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, mit 2 gr Bariumkarbonat versetzt, und die Lösung während vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von salzsäurehaltigem Wasser wurde das Oxim ausgeschieden. Es wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei es in schönen, schwach grüngelb gefärbten Kristallen erhalten wurde.

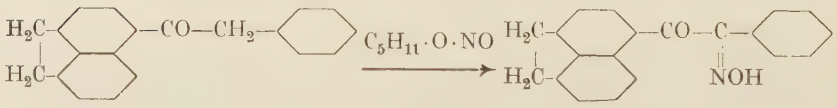
20,360 mgr Subst. gaben 59,560 mgr CO_2 und 9,460 mgr H_2O
0,2130 gr Subst. gaben 8,75 cm³ N_2 (740 mm, 12°)

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber. C 79,71	H 5,02	N 4,65%
	Gef. „ 79,80	„ 5,19	„ 4,72%

Das reine Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-monoxim bildet farblose Kristalle, welche bei 204—205° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Es ist mässig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich.

Isonitroso-benzyl-acenaphtyl-keton.

(Identisch mit dem vorigen.)



Eine Lösung von 5 gr Benzyl-acenaphtyl-keton und ca. 3 gr Amylnitrit in 20 cm³ Amylalkohol wird in einem mit Rückflusskühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Kolben im Ölbad auf 120° erwärmt und dann ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfangs leicht rotbraun. Das gebildete Wasser entweicht in Form feiner Gasblasen. Nach etwa drei Minuten beginnt sich die Lösung

dunkler zu färben; sobald dies der Fall ist, wird das Ölbad entfernt und die Chlorwasserstoffzufuhr unterbrochen. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen schmutzig braune Kristalle ab, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt werden.

Das Isonitroso-benzyl-acenaphtyl-keton schmilzt bei 204 bis 205°, und ist mit dem Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-monoxim identisch. Eine Mischprobe der beiden Körper ergibt keine Schmelzpunktsdepression.

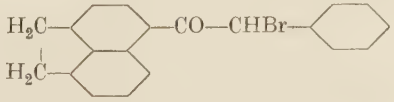
Durch Erhitzen des Isonitrosoketons mit Schwefelsäure in Eisessig am Rückflusskühler kann das Phenyl-acenapatyl-glyoxal erhalten werden.

Da die Ausbeute an reinem Isonitrosoketon nur ca. 2 gr beträgt, eignet sich diese Methode nicht zur präparativen Darstellung des Phenyl-acenaphtyl-glyoxals.

Versuche zur Darstellung eines Phenyl-acenaphtyl-glyoxal-dioxims.

Eine Lösung von 2 gr Phenyl-acenaphtyl-glyoxal, 1,6 gr (theor. 1,2) Hydroxylaminchlorhydrat und 1,3 gr Kaliumhydroxyd in wenig Alkohol wurde im Einschmelzrohr während vier Stunden auf 150° erhitzt. Bei der Aufarbeitung des etwas verschmierten und verkohlten Reaktionsproduktes wurde nur das Monoxim erhalten.

1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon (2).



Eine Lösung von 5 gr Benzyl-acenaphtyl-keton in 25 cm³ Chloroform wird in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Durch einen bis in den Kolben reichenden Tropftrichter wird eine Lösung von 3,6 gr Brom in wenigen cm³ Chloroform zutropfen gelassen. Das Brom wird sofort entfärbt unter starker Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Chloroformlösung erst mit Sodalösung, dann mit Wasser im Scheidetrichter gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet, und hierauf das Cloroform abdestilliert. Die resultierende, gelbe, klebrige Kristall-

masse des Bromids wird mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bis die Kristalle den Smp. 118° zeigen.

Ausbeute: ca. 4 gr.

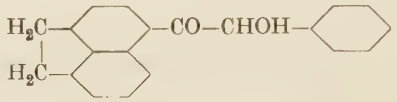
0,2238 gr Subst. gaben 0,1203 gr AgBr

$C_{20}H_{15}OBr$ Ber. Br 22,76 Gef. 22,88%

Das 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon bildet farblose Kristalle vom Smp. 118°, die sich an der Luft bald gelb färben. Es ist mässig löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.

Behandelt man dasselbe weiter mit Brom, so wird davon nichts mehr aufgenommen.

1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon (2).



2 gr 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon übergiesst man mit einer Lösung von 0,5 gr. Kaliumhydroxyd in ca. 30 cm^3 Methylalkohol und erhitzt unter Rückfluss zum Sieden. Es tritt bald vollständige Lösung des Bromids ein. Nach viertelstündigem Erhitzen versetzt man mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheiden sich farblose, filzige, klebrige Kristalle aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

Erhitzt man zu lange mit Kaliumhydroxyd, so erhält man farblose Flocken eines amorphen Körpers, der sich aus keinem der üblichen Lösungsmittel kristallin gewinnen lässt. Grössere Mengen als 2 gr des Bromids zu verseifen ist ebenfalls nicht ratsam, man erhält dabei stets unreines Reaktionsprodukt; bei kürzerm Erhitzen besteht die Verunreinigung aus beigemengtem Bromid, bei längerem Erhitzen aus dem amorphen Körper.

0,2431 gr Subst. gaben 0,7435 gr CO_2 und 0,1195 gr H_2O

$C_{20}H_{16}O_2$ Ber. C 83,30 H 5,59%

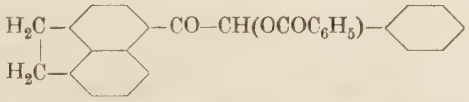
Gef. „ 83,42 „ 5,50%

Das 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon bildet farblose, filzige Kristallnadeln vom Smp. 138°. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem mässig löslich.

Oxydation desselben zum 1-Phenyl-2-acenaphtyl-glyoxal:

1 gr 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon wurde in wenigen cm³ Pyridin gelöst und bei ca. 50° mit einer warmen Lösung von 0,15 gr Kaliumpermanganat in wenig Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung des Permanganats wurde vom Braunsteinschlamm abfiltriert und das Filtrat mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten schied sich eine geringe Menge feiner gelber Kristallnadeln aus, die bei 147—148° schmolzen. Eine Mischprobe derselben mit dem Phenyl-acenaphtyl-glyoxal ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Benzoylderivat des 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanons.



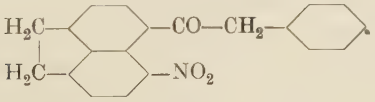
0,5 gr 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon wurden in wenigen cm³ Pyridin gelöst, 0,4 gr Benzoylchlorid und einige Tropfen Chloroform zugegeben, und mehrere Stunden kalt stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in schwefelsäurehaltiges Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Benzoylderivat aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt es dabei in Form eines feinkristallinen, weissen Pulvers vom Smp. 156°.

4,731 mgr Subst. gaben 14,356 mgr CO_2 und 2,101 mgr H_2O

$C_{27}H_{20}O_3$ Ber. C 82,62 H 5,14%

Gef. „ 82,78 „ 4,97%

Benzyl-nitroacenaphtyl-keton.



(Stellung der Nitrogruppe nicht bewiesen.)

Zur Nitrierung darf nur reinstes, nach der Destillation mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiertes, weisses Benzyl-acenaphtyl-keton verwendet werden.

10 gr Benzyl-acenaphtyl-keton werden in einer Mischung von 30 cm³ Eisessig und 20 cm³ Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und durch rasches Abkühlen unter Schütteln fein aus-

gefällt. Diese Suspension wird mit einem, durch vorsichtiges Zutropfen von 4,5 cm^3 Salpetersäure (d = 1,4) zu 12 cm^3 Essigsäureanhydrid unter Kühlung dargestellten Nitriergemisch versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Dabei erwärmt sich Reaktionsgemisch auf 45—50°; das Keton geht mit der Zeit vollständig in Lösung, während gleichzeitig das gelbe Nitroketon sich feinkristallin auszuscheiden beginnt. Steigt die Temperatur während der Reaktion über 50°, so wird durch Einstellen in Wasser gekühlt; 55° darf keinesfalls überschritten werden. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, lässt man das Reaktionsgemisch unter zeitweisem Schütteln noch zwei Stunden stehen. Dann wird zur Vervollständigung der Ausfällung durch Einstellen in Eiswasser gekühlt bis der Eisessig zu erstarren beginnt, und der Kristallbrei abgenutscht. Das stark nach Essigsäureanhydrid riechende Reaktionsprodukt wird über Nacht unter Alkohol kalt stehen gelassen, abgenutscht und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd von den letzten Resten Essigsäureanhydrid befreit. Endlich wird aus Essigester umkristallisiert, wobei man das Nitroketon in Form grünlichgelber Kristalle vom Smp. 186—188° erhält.

Ausbeute: 4—5 gr.

Selbst bei Einhaltung dieser Reaktionsbedingungen erhält man bisweilen statt des feinkristallinen Nitroketons stark verharzte Kristalle desselben, die auch nach mehrmaligem Umkristallisieren einen um 50—70° zu tiefen Schmelzpunkt zeigen. Eine Reinigung ist hier bloss durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol, Aceton und Essigester zu erreichen, was die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigt.

0,1936 gr Subst. gaben 7,75 cm^3 N_2 (732 mm, 12°)
0,2016 gr Subst. gaben 0,5588 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O

$C_{20}H_{15}O_3N$	Ber. C 75,69	H 4,76	N 4,42%
	Gef. „ 75,62	„ 4,71	„ 4,55%

Das Benzyl-nitroacenaphtyl-keton bildet grünlichgelbe Kristallnadeln vom Smp. 189°. Es ist in Chloroform, heissem Eisessig und Essigester mässig löslich, in Äther, Alkohol und Essigester in der Kälte sehr schwer löslich.

Während die Derivate des unnitrierten Benzyl-acenaphtylketons meist gegen Alkali beständig sind, ist das nitrierte Keton und alle seine Derivate sehr alkaliempfindlich. Die kalte alko-

holische Lösung desselben wird durch einen Tropfen verdünnter Natronlauge sofort grün, dann rasch schwarzbraun gefärbt, wobei das Nitroketon unter Harzbildung zerstört wird.

Es wurde versucht, das Nitroketon zwecks Aufspaltung in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oder Permanganat zu oxydieren, es konnten jedoch keine kristallinen Produkte isoliert werden.

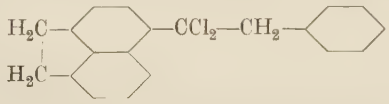
Versuche zur Darstellung eines Isatogens aus dem Benzyl-nitroacenaphtyl-keton durch Wasserabspaltung.

1 gr Nitroketon wurde in einigen cm³ kalter konz. Schwefelsäure gelöst (ebenso in Oleum verschiedenen Gehalts.) und längere Zeit kalt stehen gelassen. Vorsichtig auf Eis gegossen, schied sich eine harzartig zusammengeballte, gelbbraune Masse aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren ca. 0,5 gr unverändertes Nitroketen ergab.

Beim Erwärmen in Schwefelsäure trat rasch Harzbildung ein.

Ebenso ergibt Erwärmen des Nitroketons in einem Gemsich von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, sowie Schmelzen mit Zinkchlorid entweder Ausgangsmaterial oder bei schärfern Bedingungen Harze.

1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-dichlor-äthan.



In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler, dem ein Chlorkalziumrohr aufgesetzt ist, wird eine Lösung von 10 gr Benzyl-nitroacenaphtyl-keton und 10 gr Phosphorpentachlorid in 100 cm³ Chloroform während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Chloroformlösung im Scheidetrichter mit eiskalter Sodalösung durchgeschüttelt, mit

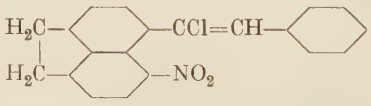
Wasser gewaschen und dann über Kalziumchlorid getrocknet. Die Chloroformlösung wird hierauf im Vakuum auf ca. 30 cm^3 eingedunstet, mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und auf ca. —20° abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch wird durch Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab die Ausscheidung des Dichlorids eingeleitet und durch weiteres mehrstündiges Stehenlassen im Kältegemisch vollendet. Das flockig amorph erscheinende, unter dem Mikroskop jedoch deutlich kristalline Dichlorid wird in wenig warmem Chloroform gelöst, mit einem gleichen Volumen Äther versetzt, und wie zuvor gekühlt. Das Dichlorid erscheint nunmehr in Form farbloser Kristallnadeln vom Smp. 135—136°.

0,1829 gr Subst. gaben 0,1418 gr AgCl

$C_{20}H_{15}O_2NCl_2$ Ber. Cl 19,17 Gef. Cl 19,06%

Das 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-dichlor-äthan bildet farblose Kristallnadeln, die bei 136° unter Chlorwasserstoffabspaltung schmelzen. Es ist mässig löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther.

1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-monochlor-äthylen.



5 gr 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-dichlor-äthan werden im Vakuum eine Stunde auf 140° erhitzt. Die leicht verkohlte und verharzte Reaktionsmasse wird mit Alkohol ausgezogen, und die aus der Lösung kristallisierende Substanz durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Ausbeute: ca. 2 gr.

0,2385 gr Subst. gaben 0,1040 gr AgCl

$C_{20}H_{14}NO_2Cl$ Ber. Cl 10,56 Gef. Cl 10,79%

Das 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-monochlor-äthylen bildet schwach gelbe Kristalle vom Smp. 160—161°.

Beide soeben besprochenen Chloride werden, wie schon beim Benzyl-nitroacenaphtyl-keton bemerkt, durch Alkali sofort zerstört.

Versuche zur Darstellung eines Isatogens aus 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-monochlor-äthylen.

A. 2 gr Monochlorid in 25 cm³ Pyridin wurden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einer Viertelstunde erhielt man aus der braun gefärbten Lösung stark verharztes Monochlorid, nach einstündigem Erhitzen war nur noch ein braunes Harz zu erhalten.

B. Eine kalt gesättigte Lösung von 2 gr Monochlorid in Pyridin (Chinolin) wurde während 6—14 Tagen der Sonne ausgesetzt. Nach ca. 6—10 Tagen wurde stark verharztes Monochlorid erhalten, nach 14 Tagen nur noch braunes Harz.

C. Eine kalt gesättigte Lösung des Monochlorids in Pyridin wurde in einem Quarzkolben der Belichtung durch eine Quecksilberbogenlampe ausgesetzt. Die Entfernung des Kolbens von der Lampe betrug 30—40 cm, wobei die Lösung infolge der Wärmestrahlung der Lampe eine Temperatur von 25—27° annahm. Aus der nach kurzer Zeit braun gefärbten Lösung konnten nur verharztes Monochlorid oder Harze isoliert werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Benzyl-nitroacenaphtyl-keton.

Eine alkoholische Lösung von 3 gr Benzyl-nitroacenaphtylketon und 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat wird mit 4 gr Bariumkarbonat versetzt und während vier Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich gelborange. Nach der genannten Zeit wird dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt; das dabei flockig abgeschiedene, noch mit überschüssigem Bariumkarbonat verunreinigte Reaktionsprodukt wird mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Aus dem Alkohol erscheint der Körper erst in Form grösserer, flächiger Kristalle, die sich bei weiterm Verbleiben in der alkoholischen Lösung in Büschel feiner Nadeln verwandeln. Beide Kristallsorten schmelzen bei 136—137°.

Die Analyse ergab zum Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton passende Werte:

20,430 mgr Subst. gaben 56,520 mgr CO_2 und 8,845 mgr H_2O
5,510 mgr Subst. gaben 0,255 cm³ N_2 · (722 mm, 18°)

$C_{20}H_{15}O_3N$	Ber. C 75,69	H 4,76	N 4,42%
	Gef. „ 75,45	„ 4,84	„ 4,54%

Die Substanz hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial, unterscheidet sich aber von ihm durch Schmelzpunkt und Mischprobe. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 137°, beim Ausgangsmaterial bei 189°; die Mischprobe schmolz unscharf bei ca. 124—126°.

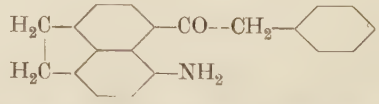
Das isomere Nitroketon vom Smp. 137° ist ebenfalls gelb gefärbt. In Chloroform ist es mässig, in Alkohol und Essigester sehr schwer löslich.

Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge, so wird sie sofort braunschwarz gefärbt unter Zerstörung der Substanz.

Durch kurzes Erhitzen einer mit konz. Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des isomeren Nitroketons wird dasselbe nicht wesentlich verändert. Man erhält nach dem Erkalten das isomere Nitroketon vom Smp. 137° in leicht verschmiertem Zustand zurück.

Es wurde auch versucht, das Oxim des Benzyl-nitro-acenaphtyl-ketons durch Oximierung mit Hydroxylaminchlorhydrat ohne Zusatz von Bariumkarbonat in alkoholischer Lösung unter Rückfluss, sowie im geschlossenen Rohr bei 135° zu erhalten. Im erstern Fall resultierte reines, im zweiten Fall stark verkohltes Nitroketon vom Smp. 189°. In saurer Lösung tritt also weder Oximierung noch Umwandlung in das isomere Nitroketon ein.

Benzyl-aminoacenaphtyl-keton. (?).



In einem Kolben von 1½ Liter Inhalt wurden 4 gr Benzyl-nitroacenaphtyl-keton in 600 cm³ siedendem Alkohol gelöst und 300 cm³ heisses Wasser zugegeben, wobei das Nitroketon teilweise schlammig ausgefällt wurde. Die siedende Lösung wurde

portionenweise mit 10 gr Natriumhydrosulfit versetzt, was jeweils von kräftigem Aufschäumen derselben begleitet war. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde der Alkohol auf dem Wasserbad grösstenteils abdestilliert. Aus der verbleibenden Lösung schied sich beim Erkalten eine gelbbraune Masse aus, die nach dem Trocknen an der Luft und im Exsikkator mit siedendem Benzol extrahiert wurde. Durch Abdestillieren des Benzols erhielt man das Aminoketon, das aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristalliert wurde.

Nach dieser Methode konnte einmal eine Ausbeute von 0,4 gr Amin erzielt werden, bei Wiederholung des Versuchs konnte keine isolierbare Menge Amin erhalten werden.

0,2007 gr Subst. gaben 8,60 cm³ N_2 (737 mm, 11°)
$C_{20}H_{17}ON$ Ber. N 4,88 Gef. N 4,93%

Das Benzyl-aminoacenaphtyl-keton kristallisiert in gelben Kristallen vom Smp. 164°. Es ist in Benzol mässig, in Alkohol und Essigester sehr schwer löslich. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung des Amins konnte kein Chlorhydrat erhalten werden. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf, auf Zusatz von Wasser erhält man wieder das freie Amin.

Von Alkalien wird das Amin rasch zerstört.

Bei der oben angegebenen Reduktion bestand die Hauptmenge des Reduktionsproduktes aus einem in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, schwefelhaltigem Produkt, wahrscheinlich der Phenacetyl-acenaphtylamino-sulfonsäure[1]). Dieselbe lässt sich durch verdünnte Säuren nicht zum Amin verseifen, durch konzentrierte Säuren und durch Alkalien wird sie vollständig zerstört. Da die Reinigung der Aminosulfonsäure Schwierigkeiten bereitete, wurde sie nicht analysiert.

Verwendet man bei der Reduktion an Stelle des Alkohols Pyridin oder Aceton, in welchen das Nitroketon leichter löslich ist, und verdünnt ebenfalls mit einem halben Volumen Wasser, so tritt bei der Zugabe des Hydrosulfits Entmischung der Pyridin-Wasser resp. Aceton-Wasser-Lösung ein, weshalb sich diese Lösungsmittel nicht zur Durchführung der Reaktion eignen.

[1]) Vgl. Reduktion des Nitroacenaphtens mit Hydrosulfit, *K. Fleischer* und *K. Schranz*, B. **55**, 3253 (1922).

Die Darstellung des Amins wurde ausserdem mit folgenden Reduktionsmitteln versucht:

Stannochlorid in Eisessig.

Zinkstaub in Eisessig, mit und ohne Zusatz von Mineralsäuren.

Eisenpulver in Eisessig, mit und ohne Zusatz von Mineralsären.

Phenylhydrazin.

Aluminiumamalgam.

In allen diesen Fällen wurden gelbe bis braune Öle oder Harze erhalten.

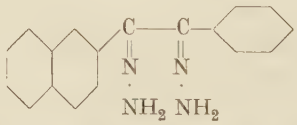
Die katalytische Reduktion mit Nickel wurde wegen der grossen Schwerlöslichkeit sowohl des Nitroketons als auch des Amins in Alkohol und Essigester nicht versucht.

Monohydrazon des Phenyl-β-naphtyl-glyoxals.

Eine alkoholische Lösung von 2,5 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal[1]) und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einiger Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Hydrazon wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in Form eines weissen Kristallpulvers vom Smp. 136° erhalten wurde.

0,1034 gr Subst. gaben 9,35 cm³ N_2 · (738 mm, 12°)
$C_{18}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,33%

Dihydrazon des Phenyl-β-naphtyl-glyoxals.



Ein Gemisch von 5 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal[2]), 2,5 gr Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol wird im Einschmelzrohr während ca. 15 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wird die gelblichweisse, schmierige Reaktionsmasse erst mit Äther, welcher die Schmieren

[1]) *M. Reinert*, Dissert. Basel 1925, S. 19.

[2]) *M. Reinert*, Dissert. Basel 1925, S. 19.

löst, und dann mit Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrates gewaschen, wobei das Produkt kristalline Form annimmt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Dihydrazon bereits analysenrein.

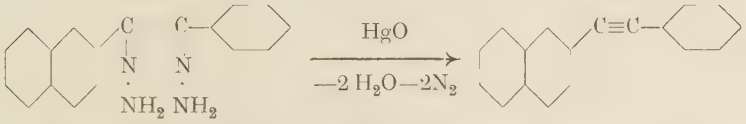
Ausbeute: 3,5—4 gr.

0,1694 gr Subst. gaben 28,7 cm³ N_2 (742 mm, 12°)
21,115 mgr Subst. gaben 57,835 mgr CO_2 und 10,760 mgr H_2O

$C_{18}H_{16}N_4$	Ber. C 74,96	H 5,60	N 19,44%
	Gef. „ 74,73	„ 5,70	„ 19,56%

Das Phenyl-β-naphtyl-glyoxal-dihydrazon bildet feine, farblose Kristallnadeln, welche bei 163° schmelzen und sich bei ca. 200° unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Es ist mässig löslich in Chloroform und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Petroläther.

Darstellung des Phenyl-β-naphtyl-acetylens aus Phenyl-β-naphtyl-glyoxal-dihydrazon.



Eine Suspension von 3 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal-dihydrazon und 4,5 gr gelbem Quecksilberoxyd in 25 cm³ Benzol wird in einem mit Bunsenventil versehenen Pulverglas auf die Schüttelmaschine gebracht und während 15 Stunden geschüttelt. Die gelbliche Lösung wird hierauf erwärmt, vom grauen Quecksilberschlamm abdekantiert und im Vakuum eingedunstet. Es bleibt eine leicht schmierige, gelblichweisse Masse zurück, die nach Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ein weisses, feinkristallines Pulver vom Smp. 117° bildet.

Ausbeute: 2,2 gr, entspr. 90% d. Th.

Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem von *P. Ruggli* und *M. Reinert*[1]) auf anderm Wege dargestellten Phenyl-β-naphtyl-acetylen ergab keine Schmelzpunktdepression.

Durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure konnte das Produkt in Benzyl-β-naphtyl-keton übergeführt werden.

Kaliumpermanganat wird langsam entfärbt.

Es liegt also das Phenyl-β-naphtyl-acetylen vor.

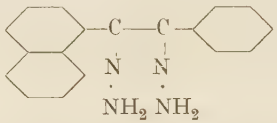
[1]) *M. Reinert*, Dissert. S. 21.

Monohydrazon des Phenyl-α-naphtyl-glyoxals.

Eine alkoholische Lösung von 2,5 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal und 0,5 gr Hydrazinhydrat wurde während einiger Stunden zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten aus der Lösung abgeschiedene Hydrazon wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in Form eines weissen Kristallpulvers vom Smp. 152° erhalten wurde.

0,1101 gr Subst. gaben 9,85 cm³ N_2 · (738 mm, 12°)
$C_{18}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,28%

Dihydrazon des Phenyl-α-naphtyl-glyoxals.



Ein Gemisch von 5 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal[1]), 2,5 gr Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol wird im Einschmelzrohr während 15 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs wird die gelbliche, schmierige Masse mit Äther und Alkohol mehrmals gewaschen, bis sie fest und farblos wird. Das Produkt wird in wenig warmem Chloroform gelöst, und mit einem gleichen Volumen Petroläther oder Benzin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dihydrazon in kristalliner Form aus.

0,1439 gr. Subst. gaben 24,5 cm³ N_2 · (740 mm, 12°)
$C_{18}H_{16}N_4$ Ber. N 19,44 Gef. N 19,57%

Das Phenyl-α-naphtyl-glyoxal-dihydrazon bildet farblose Kristallnadeln, welche bei 217—218° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Es ist in Chloroform mässig, in Alkohol und Petroläther schwer löslich.

Versuche zur Oxydation des Phenyl-α-naphtyl-glyoxal-dihydrazons.

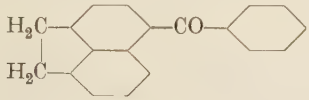
Eine Suspension von 3 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal-dihydrazon in ca. 25 cm³ Benzol wurde mit 4,5 gr gelbem Quecksilberoxyd versetzt, und in einer mit Bunsenventil versehenen Pulverflasche während drei Tagen auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Aus dem Benzol wurde nach Erwärmen und Abdekantieren vom

[1]) *M. Reinert*, Dissert. S. 26.

völlig unveränderten Quecksilberoxyd die angewandte Menge Dihydrazon zurückerhalten.

Erwärmt man das Dihydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol oder Alkohol am Rückflusskühler, so erhält man nach mehrstündigem Erhitzen nur stark schmieriges Dihydrazon zurück.

Benzoyl-acenaphten.



Das Benzoyl-acenaphten wird am besten genau nach der für die Darstellung des Phenacetyl-acenaphtens (Benzyl-acenaphtyl-ketons) beschriebenen Methode gewonnen (S. 15). Es sei deshalb seine Darstellung hier nur kurz skizziert, besonders da dasselbe bereits von *C. Graebe*[1]) und von *M. Perrier*[2]), allerdings in schlechterer Ausbeute, erhalten worden ist.

100 gr Acenaphten und 125 gr (theor. 95 gr) Benzoyl-chlorid werden in 750 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und portionenweise innert einer halben Stunde mit 125 gr techn. Aluminiumchlorid versetzt. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbad zwei Stunden zu gelindem Sieden erhitzt. Nach der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis/Salzsäure wird die Schwefelkohlenstofflösung über Chlorkalzium scharf getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Keton der Vakuumdestillation unterworfen. Das Benzoylacenaphten geht unter 12 mm Druck zwischen 260—290° Innentemperatur über. Das destillierte, noch leicht gelblich gefärbte Keton wird durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Kristallen vom Smp. 101° erhalten, welche bereits vollständig rein sind.

Ausbeute: 110—120 gr, entsprechend 65—70% d. Th.

Der Schmelzpunkt des Benzoyl-acenaphtens wurde zu 101° gefunden (Graebe 101°, Perrier 99°).

Für das Oxim des Benzoyl-acenaphtens wurde der Schmelzpunkt 176° gefunden, Graebe gibt 185°, Perrier 175° an.

[1]) *C. Graebe*, Ann. **327**, 77 (1903).

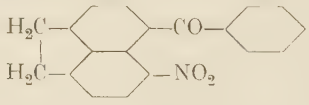
[2]) *M. G. Perrier*, Bl. **31**, 860 (1904).

Versuche zur Darstellung eines Benzanthrons aus dem Benzoyl-acenaphten.

A. 1 gr Benzoyl-acenaphten wurde mit 5 gr frisch dargestelltem Aluminiumchlorid fein verrieben und während vier Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schwarze, schmierige Masse mit Eis/Salzsäure vorsichtig zersetzt, das teerartige Reaktionsprodukt mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und über Kalziumchlorid getrocknet. Aus dem nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen teerartigen Produkt konnte kein kristalliner Körper erhalten werden.

B. 1,5 gr Benzoyl-acenaphten wurde mit 5 gr frisch dargestelltem Aluminiumchlorid verrieben, einige Tropfen Nitrobenzol beigemengt, und das Gemisch während drei Stunden auf 70° erhitzt. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde eine schwarze, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse erhalten, die sich als Kohlenstoff ergab.

Benzoyl-nitro-acenaphten.



Die Nitrierung wurde derjenigen des Benzyl-acenaphtylketons analog durchgeführt.

10 gr destilliertes, einmal umkristallisiertes Benzoyl-acenaphten werden in einer Mischung von 40 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäureahydrid in der Wärme gelöst und durch rasches Abschrecken der Lösung fein ausgefällt. Diese Suspension wird mit einem Nitriergemisch von 5,5 cm³ Salpetersäure (d = 1,40) und 12 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt, und kräftig geschüttelt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf etwa 50°, eventuelle höhere Erwärmung vermeide man durch kurzes Kühlen mit Wasser. Nachdem man das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen hat, kühlt man dasselbe zwecks Vervollständigung des Ausfällung des Nitroketons

mit Eiswasser, nutscht das ausgeschiedene, feinkristalline Nitroketon ab und bewahrt es mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd auf. Beim Umkristallisieren aus Essigester erhält man das Nitroketon in Form gelber Kristalle vom Smp. 168°.

21,430 mgr Subst. gaben 59,300 mgr CO_2 und 8,490 mgr H_2O
0,2119 gr Subst. gaben 8,70 cm^3 N_2 · (736 mm, 12°)

$C_{19}H_{13}O_3N$ Ber. C 75,22 H 4,32 N 4,62%
Gef. „ 75,46 „ 4,39 „ 4,70%

Das Benzoyl-nitro-acenaphten bildet grünlichgelbe Kristalle vom Smp. 168°. Es ist mässig löslich in heissem Eisessig und Essigester, schwer löslich in Alkohol und in kaltem Eisessig und Essigester.

Eine alkoholische Lösung desselben wird durch einen Tropfen verdünnter Natronlauge sofort braun gefärbt unter Zerstörung des Nitroketons.

Versuche zur Oximierung des Benzoyl-nitro-acenaphtens.

A. In saurer Lösung.

Eine alkoholische Lösung von Benzoyl-nitro-acenaphten und überschüssigem Hydroxylamin-chlorhydrat wurde einerseits längere Zeit am Rückflusskühler, andererseits im Einschmelzrohr einige Stunden auf 135° erhitzt. Im ersten Falle wurde reines, im zweiten Fall leicht verkohltes Benzoyl-nitro-acenaphten erhalten.

B. Bei Gegenwart von überschüssigem Bariumkarbonat.

Eine alkoholische Lösung von 3 gr Benzoyl-nitro-acenaphten und 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat wurde mit 4 gr Bariumkarbonat versetzt und während 48 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurde das Benzoyl-nitro-acenaphten unverändert zurückerhalten.

Es gelang also weder ein Oxim des Benzoyl-nitro-acenaphtens darzustellen, noch ein Analogon der Reaktion auszuführen, die bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Bariumkarbonat auf Benzyl-nitro-acenaphtyl-keton auftritt (vgl. S. 29).

Zusammenfassung der Resultate.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Substitutionsprodukten des Acenaphtens und Naphtalins dargestellt und untersucht. Dabei wurden besonders solche Reaktionen angewandt, die zu ungesättigten Seitenketten führen. Anderseits wurden Nitroverbindungen dargestellt, welche die Nitrogruppe wahrscheinlich in Peri-Stellung zu den bereits vorhandenen Gruppen enthalten.

Neu dargestellt wurden folgende Verbindungen:

1. Oxim des Benzyl-acenaphtyl-ketons.
2. Phenylhydrazon des Benzyl-acenaphtyl-ketons. } Unbeständig, nicht analysiert.
3. Pikrat des Benzyl-acenaphtyl-ketons. } Unbeständig, nicht analysiert.
4. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-dichlor-äthan. (Ölig, nicht analysiert.)
5. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-2-monochlor-äthylen.
6. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-glyoxal.
7. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-glyoxal-monohydrazon.
8. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-chinoxalin.
9. 1-Phenyl-2-acenaphtyl-glyoxal-monoxim.
   (Ident. mit Isonitroso-benzyl-acenaphtyl-keton.)
10. 1-Phenyl-1-brom-2-acenaphtyl-äthanon-(2).
11. 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon-(2).
12. Benzoylderivat des 1-Phenyl-1-oxy-2-acenaphtyl-äthanon.
13. Benzyl-nitroacenaphtyl-keton. Smp. 189°.
14. 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-dichlor-äthan.
15. 1-Phenyl-2-(nitroacenaphtyl)-2-monochlor-äthylen.
16. Benzyl-aminoacenaphtyl-keton.
17. Isomeres Benzyl-nitroacenaphtyl-keton. Smp. 137°.
18. Phenyl-β naphtyl-glyoxal-monohydrazon.
19. Phenyl-β naphtyl-glyoxal-dihydrazon.
20. Phenyl-α naphtyl-glyoxal-monohydrazon.
21. Phenyl-α naphtyl-glyoxal-dihydrazon.
22. Nitro-α-benzoyl-acenaphten.

Curriculum vitae.

Am 20. Dezember 1899 wurde ich, *Alfred Jenny,* in Basel geboren, als Sohn des Heinrich Jenny, Bankprokurist und seiner Gattin Emma geb. Flubacher, beide von Basel. Ich besuchte die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule in Basel. An letztgenannter Anstalt bestand ich im Herbst 1919 die Maturität.

Seit dem Wintersemester 1919/20 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter und vom Juni 1922 an in der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Juni 1922 bestand ich das anorganisch- und physikalisch-chemische, im November 1923 das organisch-chemische Vorexamen. Seit November 1923 arbeitete ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. P. Ruggli; die vorliegende Arbeit begann ich im März 1924, ich beendete sie im Oktober 1925. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für sein stetes Entgegenkommen und für seine Ratschläge, die er mir während der Ausarbeitung meiner Dissertation gab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, St. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, G. Senn, L. Zehnder und *H. Zickendraht.*

Allen diesen Herren danke ich für ihre Anregungen.